

环 境 中 硒 的 测 定

秦 永 惠

(河北大学化学系)

硒(Se)为人体必须的微量元素。食物中硒的需要水平为 0.04—0.1ppm。硒量过低时造成硒缺乏,引起营养不良;过高则对人体有害,引起硒中毒。硒可由环境通过多种途径进入人体并在体内积累。因此,对环境中的硒的测定日益受到人们的重视,成为环境保护工作中具有重要意义的分析项目之一。近年来,国内外分析工作者对此进行了深入研究,有关报道越来越多。本文主要综述关于空气、水、废液中硒的测定方法概况,讨论

其分析技术的灵敏度及应用范围,侧重介绍国外情况,同时对微量硒的富集及分离作简要介绍。

一、微量硒的富集及分离

微量硒的检测往往需要富集并与大量干扰元素分离的化学处理,这是准确测定硒的关键。根据硒(IV)能形成可挥发的氯化物和溴化物,硒(IV)与硒(VI)易还原为单质硒,SeO₂的易挥发性及硒(IV)络合物易被

表 1 微量硒的分离方法简介

方 法	简 介	备 注
蒸 馏 法	将 Se 转为 SeBr ₄ 或 SeCl ₄ 形式,再从浓氢溴酸(含溴)或浓盐酸介质中蒸出(加入 HClO ₄ 或 H ₂ SO ₄ 连续蒸至发烟为止),溶液中通 N ₂ ,可促进蒸馏。 还可将氧气流通过热至 1000°C 的石英管中之试样,硒即成为 SeO ₂ 并升华于管的冷却部分而分离出	Te 定量地留在瓶中,但 As、Ge、Sb 与 Se 一同蒸出
沉 淀 法	以 SnCl ₂ 、SO ₂ 、次磷酸盐或联氨使硒还原为单质而分出。 在 100°C 下置于封闭容器内的 0.5mol HCl 中,Se(IV)被 SO ₂ 还原为单质,而 Se(VI) 不被还原,使二者得以分离。 痕量的硒酸盐可被 Fe(III)、Mn、Al 的氢氧化物及 PbSO ₄ 共沉淀。 试样与 Na ₂ CO ₃ 及 MgO 混匀在 800°C 灼烧成烧结物,用水可浸取其中的硒酸盐,而硫酸镁则不被浸取。	As、Te 是痕量 Se 的搜集剂
萃 取 法	在 6—7mol HCl 中,硒(IV)的氯络合物与单酮反应所形成的化合物,可被氯仿萃取。 还可从盐酸介质中用 TBP 萃取 Se(IV)	此法可使 Se 与 Te 分离

有机溶剂萃取等性质,其分离方法大致有以下几种(见表 1)。

二、微量硒的测定方法

1. 分光光度法

硒既可在水溶液中测定,也可将有色硒

络合物萃取到甲苯中之后再行测定。硒溶胶法不太灵敏,适合于测定大量的硒。3,3'-二氨基联苯胺法灵敏度高,应用最广。近年来建立的氢化物-分光光度法具有明显优点,分析结果令人满意。现将各法的测定条件及分析对象等简单列于表 2。

表 2 微量硒的分光光度测定法

方 法	测 定 条 件	λ (nm)	灵敏度 (ϵ)	分析对象	备注
硒溶胶法	介质 3mol HCl, 保护胶体 2% 聚乙烯醇, 还原剂 20% SnCl ₂ ·2H ₂ O	400	1.70×10 ³	污水 空气	
3, 3'-二氨基联苯胺法	0.1mol HCl, 3, 3'-二氨基联苯胺 (过量), 甲苯萃取	420	1.02×10 ⁴	水 空气	段群章等 ^[1] 又对此法进行改进
氢化物分离-邻菲罗啉铁法 ^[2]	5mol HCl, 3% KBH ₄ , 吸收液 [75ml 0.2% 邻菲罗啉水溶液 + 5ml (NH ₄) ₂ SO ₄ ·Fe ₂ (SO ₄) ₃ (含 Fe ³⁺ 2mg/ml) + 50ml pH 4 HAc-NaAc 缓冲液, 再用水稀至 500ml], 反应完成后通 N ₂ 1min.	508	1.87×10 ⁴	水 土壤	

2. 原子吸收光谱法

现将各种方法的特点及分析对象等简单列于表 3.

3. 发射光谱法

这类方法较多, 目前较为实用的是氢化物-感应耦合等离子体发射光谱法, 以下简称两种:

(1) Goulden 法^[9]是在有 K₂S₂O₈ 和 HCl 存在的情况下, 用蒸发的方法将水样浓缩到原来的 1/4. 在一装有外管直径 19mm 的等离子体火炬的通用连续流动系统中, 用 NaBH₄ 处理该溶液, 产生元素的氢化物. 水中 Se 的

检测极限是 0.03 μ g/l.

(2) Thompson 法^[10]可直接分析含低浓度有机化合物的淡水或咸水, 也可用 La(OH)₃ (由加入的 La(NO₃)₃ 和氨水生成) 共沉淀, 预浓集后再分析. 前者可直接配成含 5% KBr 的 5mol HCl 溶液, 后者将沉淀溶于含 5% KBr 的 5mol HCl 中. 每种溶液在 50° 加热 50 min, 然后与 NaBH₄ 溶液一起泵进连续反应池. 挥发性氢化物由 Ar 气流带到光谱仪予以分析.

采用预浓集方法一个人一天能够处理约 100 个水样, 回收率和测定精密度较直接法

表 3 不同原子吸收法的特点

方 法	特 点	分析对象	文献	
直接无焰原子吸收光谱法	Stein 法	将水样 pH 调到 3.0±0.1 以防止 Se 的共沉淀, 同时加入 Ni 和 Ca (只对淡水) 以增强 Se 的信号. 此法线性范围较宽为 5-100 μ gSe/l, 检测限较低为 2.5 μ g/l	淡水 港湾水	[3]
	Koen 法	快速, 每 8h 的工作日可分析 60 个样品	空气	[4]
溶剂萃取-电热原子吸收光谱法	Kamada 法	以吡咯烷-1-羧二硫酸铵-异丁基甲基酮系统进行萃取, 并用过渡元素 Cu(II) 提高测定 Se 的灵敏度. 灵敏度为 0.3m μ g/ml 1% 吸收, 变异系数 \approx 2%	水	[5]
氢化物发生-原子吸收光谱法	Bianchi 法	将粉尘采集在微孔滤膜上用 H ₂ SO ₄ -HNO ₃ 溶解, 溶液用 5% HCl 稀至给定体积, 再以 NaBH ₄ 还原, 此法干扰少.	工厂大气粉尘	[6]
	Roden 法	将离子色谱和氢化物法结合	含有机干扰物地下水	[7]
	Watling 法	提出一种简单的水样预富集方法和改进的火焰原子化器	水	[8]

好。浓度为 $1\mu\text{g}/\text{l}$ Se 时,测定变异系数小于 10%。

4. 气相色谱法

现将较为实用的几种方法作一简介:

Montiel 法^[11]采用环己烷萃取、N 载气和电子俘获检测。Ca、Cu、Fe 和 O 的干扰可用不同方法消除。检出限 $\approx 0.1\mu\text{g}/\text{l}$ 。用于测定淡水、海水或废水中硒。

Measures 等对 Shimoishi 法进行改进,提出用于测定海水中硒(IV)和总硒的方法,若采用差分法还可求出硒(VI)量。该法选择性好;灵敏度高,检测极限为 $4 \times 10^{-15}\text{mol}$ 的 Se;精密度高,Se 浓度在 227—1962nmol 之间变异系数小于 4.5% (2—8 次实验结果);回收率好,加入的 Se(IV) [44nmol] 的回收大于 97%。

此外, Uchida 等^[12]提出测定天然水中硒(—II, 0)、硒(IV)和硒(VI)的方法。王顺荣等^[13]提出直接测定河水、湖水及海水中 ppb 级的硒(IV)、硒(VI)及总硒的方法,灵敏度高、操作简便。

5. 荧光法

因荧光法灵敏度较高,所以普遍受到重视,提出的方法也较多,现重点介绍 Kirchnawy 法^[14]。该法是将样品(400ml)用浓 HCl 酸化,通过超声波搅拌除去 CO_2 。加入 20ml 48% HBr 水溶液和 0.5ml 溴水,所得溶液在沸水浴上加热 1.5h,然后冷却至大约 40° ;加入 1ml FeCl_3 溶液 [30mg/ml, 用来共沉淀 Se(IV)],用 NH_3 水调至 pH 5.5, 3h 以后过滤混合液,沉淀溶于 0.3ml HCl。此溶液通过 Dowex X50 柱,用 0.1mol HCl 溶液洗脱。向洗脱液中加入 1ml 0.1% 2,3-二氨基萘盐酸盐的 0.1mol HCl 溶液,并将所得溶液稀释至 50ml。用铝箔包裹装有此溶液的烧瓶于 45° 的水浴上保温 2h,冷却后用环己烷萃取溶液中的 Se。过滤萃取液于 517nm 测量其荧光。用标准加入法估算,Se 的检出限为 0.01ppb。此法用于测定温泉和矿泉水

中硒。

此外, Robberecht 等^[15]提出 X 射线荧光光谱法测定环境水中 ppb 以下的总溶解硒和亚硒酸盐。徐宝玲、吴歌新^[16]用氢化物-无色散原子荧光法测定煤灰水中硒。该法采用电加热代替氩-氢火焰,与氢化物-原子吸收法相比,具有装置简单、灵敏度高,操作简便等优点。最近,韩恒斌、王卫东^[17]研究了氢化物-无色散原子荧光法测定河水和废水中硒(IV)和硒(VI)。

6. 动力学分析法

(1) 催化极谱法

硒的催化极谱分析法具有速度快、灵敏度高、干扰少的优点,是分析痕量硒的较好方法。硒催化体系中以过碘酸钾对硒代硫酸钠(Na_2SeSO_3)的动力反应体系最灵敏,文献中已有报道。

陶大钧等^[18]提出的方法是在前人基础上作了一些改进。测定硒的体系为 $3.3\text{mol NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - (1\text{mol NH}_4\text{Cl}) - 0.5\% \text{EDTA} - 0.36\% \text{KIO}_4 - 0.0001\% \text{动物胶} - 2\% \text{Na}_2\text{SO}_3 - 0.1\text{mol ClO}_4^-$ 。最低检出限可达 $1 \times 10^{-4}\mu\text{g}/\text{ml}$ 。此法可测出地面水中痕量硒,方法快速、灵敏、准确,干扰元素极少,操作容易掌握。

(2) 亚甲蓝法

对于微量硒的测定,主要是利用在氧化-还原反应过程中单体硒或者 SeO_3^{2-} 的催化活性。许多测定硒的方法是基于硒加速催化 S^{2-} 还原亚甲基蓝的反应。Feigl 和 West 是首次发现这个效应的。按照他们的意见,无硒存在时,亚甲基蓝氧化 S^{2-} 的产物单体硫与 S^{2-} 相互作用所形成的多硫络离子起还原剂作用: $\text{S}^0 + \text{S}^{2-} \longrightarrow [\text{S} \cdots \cdots \text{S}^0]^{2-}$,而当体系中有硒时则形成硒代多硫络离子 $[\text{S} \cdots \cdots \text{Se}^0]^{2-}$,后者是比前者更强的还原剂。根据染料溶液的褪色,用分光光度法可测定 $2 \times 10^{-3}\mu\text{g}/\text{ml}$ Se。碲不干扰硒的测定。对于 SeO_3^{2-} 的测定必须预先还原至单体硒。此法用于测定天然水中的硒。

此外,文献中还报道了基于 SeO_3^{2-} 催化次磷酸还原 1, 4, 6, 11-双偶氮并四苯反应测定 SeO_3^{2-} 的方法, Se(VI) 不干扰测定。 Se(IV) 的检出限为 $5 \times 10^{-3} \mu\text{g/ml}$ 。此法用于测定海水中的 SeO_3^{2-} , 测定时预先将 SeO_3^{2-} 用 CCl_4 萃取出来。

7. 其它方法

(1) 共沉淀后用分子发射空腔分析法测定水样中硒

试样(含 SeO_3^{2-} 的 100—250ml 样品)用 2mol NaAc-0.1mol FeCl_3 (20:1) 处理 12h, 以确保 Se 和 Fe(OH)_3 共沉淀。沉淀溶于 8 mol HCl 中,并用羟胺或 SO_2 在 70° 经 3—5 min 把 Se(IV) 还原成 Se(0) 。经过一个玻璃纤维滤片(Whatman GF/C;直径 2—3mm)过滤热悬浮液,然后使用 Belcher 等叙述的空腔操作,在 411nm 测量 Se 的发射强度。分析范围是 0.2—15ppb,但是 Se 浓度 $>5\text{ppb}$ 则不需要共沉淀,在还原之前仅把样品制成酸度 $>6\text{mol}$ 的 HCl 溶液即可。用真空过滤法收集元素 Se;任何有机 Se 化合物都必须先用 KMnO_4 的热酸溶液分解。

(2) 气相色谱-原子吸收仪器联用技术

文献^[19]报道了气相色谱-原子吸收仪器联用测定环境空气中的烷基硒化物。该法用冷阱采集水生环境附近的空气样品,同时采集水样。其中的颗粒态 Se 用 X 射线荧光光谱法测定。空气和水中的硒含量之间不相关。

Jiang 等用此技术测定了水溶液、污泥中的烷基硒化物。

(3) 离子色谱-自动测定离子的方法测定硒^[20]

将含有 SeO_3^{2-} 、 SeO_4^{2-} 的河水或自来水样品(100ml)用 30ml 30% H_2O_2 溶液在有 MnO_2 的条件下加热回流。所得溶液用 Dionex 10 型离子色谱仪分析。使用阴离子交换树脂(CO_3^{2-} 型)柱(50cm \times 3mm),以 25

mmol Na_2CO_3 -2mmol KOH 作为洗脱液。对于 0.01—10ppm 范围,其校准曲线均为直线;变异系数为 1.7%。浓度极低时可经适当的柱富集以后用同法测定。校准曲线在 0.1—1.0ppb 范围内呈线性,变异系数范围为 2.8—5.6%。

此外,文献中还报道中子活化分析法^[21]测定垃圾焚烧炉排放出的悬浮物(飘尘样品)中的硒。自动化高效薄层色谱法^[22]测定水中的硒以及硫代硫酸钠电流滴定法、极谱法、高速液相色谱法、火花源质谱测定法等。

参 考 文 献

- [1] 段群章等,环境化学,4(1),70(1985).
- [2] 叶英植等,分析化学,10(7),385(1982).
- [3] Stein, V. B. et al., *At. Spectrosc.*, 1(3), 61(1980).
- [4] Koen, E. et al., *Dokl. Bolg. Akad. Nauk*, 35(9), 1257 (1982).
- [5] Kamada, T. et al., *Talanta*, 27(6), 473(1980).
- [6] Bianchi, A. et al., *Ann. Ist. Super. Sanita*, 17(3), 379 (1981).
- [7] Roden, D. R. et al., *Anal. Chem.*, 54(2), 307 (1982).
- [8] Watling, R. J. et al., *Spectrochim. Acta. Part B*, 35(7), 451 (1980).
- [9] Goulden, P. D. et al., *Anal. Chem.*, 53(13), 2027 (1981).
- [10] Thompson, M. et al., *Water Res.*, 15(4), 407 (1981).
- [11] Montuel, A., *Analysis*, 9(3), 102 (1981).
- [12] Uchida, H. et al., *Environ. Sci. Technol.*, 14(5), 541 (1980).
- [13] 王顺荣等,环境科学,2(6),19(1981).
- [14] Kirchnawy, F. et al., *Ernahrung (Vienna)*, 6(6), 267(1982).
- [15] Robberecht, H. J. et al., *Anal. Chem.*, 52(3), 449 (1980).
- [16] 徐宝玲等,环境科学,3(2),60(1982).
- [17] 韩恒斌等,环境化学,4(2),52(1985).
- [18] 陶大钧等,环境科学,4(2),76(1983).
- [19] Jiang, S. et al., *Atmos. Environ.*, 17(1), 111 (1983).
- [20] Zolotov, Yu. A. et al., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 263(4), 889 (1982).
- [21] Gallorini, M. et al., *Analyst (London)*, 106(1260), 328 (1981).
- [22] Kaiser, R. E. et al., *Labor Praxis*, 4(7—8), 40 (1980).